

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-271018

(43)Date of publication of application : 02.10.2001

(51)Int.Cl.

C09D 11/18

(21)Application number : 2000-087317

(71)Applicant : MITSUBISHI PENCIL CO LTD

(22)Date of filing : 27.03.2000

(72)Inventor : MORITA MASAOKI

SUZUKI SUSUMU

TAKAYANAGI TOSHIKI

KOBAYASHI KYOKO

(54) OILY INK FOR BALLPOINT PEN

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an oily ballpoint pen ink which has an excellent anti-sagging performance.

SOLUTION: This oily ballpoint pen ink is characterized comprising at least an oil-soluble dye, a resin and an organic solvent and further containing chromatic color organic pigment particles which gives desired color drawn lines by combining with the oil-soluble dye, and the chromatic color organic pigment particles exist in the state of fine particles which have an average particle diameter of 100 nm to 400 nm and are not dissolved in the ink.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 09.10.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-271018

(P2001-271018A)

(43) 公開日 平成13年10月2日 (2001. 10. 2)

(51) Int. Cl.

識別記号

F I

ページ (参考)

C 0 9 D 11/18

C 0 9 D 11/18

4 J 0 3 9

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2000-87317 (P2000-87317)

(22) 出願日 平成12年3月27日 (2000. 3. 27)

(71) 出願人 000003657

三菱鉛筆株式会社
東京都品川区東大井5丁目23番37号

(72) 発明者 森田 昌明

群馬県藤岡市立石1091番地 三菱鉛筆株式
会社群馬研究開発センター内

(72) 発明者 鈴木 進

群馬県藤岡市立石1091番地 三菱鉛筆株式
会社群馬研究開発センター内

(74) 代理人 100112335

弁理士 藤本 英介 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 油性ボールペンインク

(57) 【要約】

【課題】 優れた垂れ下がり防止性能をもった油性ボールペンを提供すること。

【解決手段】 油溶性染料と樹脂と有機溶剤を少なくとも含有し、更に上記の油溶性染料との組み合わせで所望のカラー筆記描線となる有彩色の有機顔料粒子を含むことを特徴とする油性ボールペンインク。及び上記の有彩色の有機顔料粒子は、平均粒子径で100nmから400nmでインク中に溶解しないで微粒子となって存在していることを特徴とする。

(2)

特開2001-271018

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 油性性染料と樹脂と有機溶剤を少なくとも含有し、更に上記の油性性染料との組み合わせで所望のカラー筆記描線となる有彩色の有機顔料粒子を含む塗料を特徴とする油性ボールペンインク。

【請求項2】 有彩色の有機顔料粒子が、平均粒子径で100nmから400nmでインク中に溶解しないで微粒子となって分散していることを特徴とする請求項1記載の油性ボールペンインク。

【請求項3】 有彩色の有機顔料粒子が、インク全量中に1〜15重量%含むことを特徴とする請求項1又は2に記載の油性ボールペンインク。

【請求項4】 有彩色の有機顔料粒子が、ポリビニルブチラール樹脂で分散されていることを特徴とする請求項1〜3のいずれかに記載の油性ボールペンインク。

【請求項5】 インクの粘度が35℃で1000mPa・secから5000mPa・secであることを特徴とする請求項1〜4のいずれかに記載の油性ボールペンインク。

【請求項6】 有彩色の有機顔料粒子が550nmより長波長側に分光反射率急増領域をもち、且つ550〜700nmの波長範囲におおきな拡散反射光をもつものであって、筆記描線が油性性染料との組み合わせで概略赤色であることを特徴とする請求項1〜5のいずれかに記載の油性ボールペンインク。

【請求項7】 有彩色の有機顔料粒子が550nmより長波長側に分光反射率急増領域をもち、且つ550〜700nmの波長範囲におおきな拡散反射光をもつものであって、筆記描線が油性性染料との組み合わせで概略黒色であることを特徴とする請求項1〜5のいずれかに記載の油性ボールペンインク。

【請求項8】 有彩色の有機顔料粒子が450nmより長波長側に分光反射率急増領域をもち、且つ450〜700nmの波長範囲におおきな拡散反射光をもつものであって、筆記描線が油性性染料との組み合わせで概略緑色であることを特徴とする請求項1〜5のいずれかに記載の油性ボールペンインク。

【請求項9】 有彩色の有機顔料粒子が400〜500nmの波長範囲に最大拡散反射光をもつものであって、筆記描線が油性性染料との組み合わせで概略青色であることを特徴とする請求項1〜5のいずれかに記載の油性ボールペンインク。

【請求項10】 有彩色の有機顔料粒子が400〜500nmの波長範囲に最大拡散反射光をもつものであって、筆記描線が油性性染料との組み合わせで概略緑色であることを特徴とする請求項1〜5のいずれかに記載の油性ボールペンインク。

【請求項11】 有彩色の有機顔料粒子が400〜500nmの波長範囲に最大拡散反射光をもつものであって、筆記描線が油性性染料との組み合わせで概略黒色であることを特徴とする請求項1〜5のいずれかに記載の

油性ボールペンインク。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、油性ボールペンインクに関し、特にボールペン先(チップ)を下向きに放置したときのインクの垂れ下がりを抑ええる性能、いわゆる垂れ下がり防止性に優れた油性ボールペン用インク組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 油性ボールペン用インク組成物としては、多数のものが提案されている。例えば特開平08-311388号には、塗料でよく使用されるタレ止め剤である脂肪酸アミドを使用して、垂れ下がり現象や筆跡のカスレ、鋭切れ、滲みがなく、伝票複写などの高当圧下における耐久性を付与でき、滑らかで良好な書き味が得られるインク組成物が、特開平10-195365号には、一次平均粒子径7〜40nmのシリカを添加することで、ペン先からのインキ漏れの発生しないボールペン用油性インキ組成物が提案されている。

【0003】 またインクに剪断減粘性を付与することによりインキ収容筒内の粘度を比較的高粘度にして筆記時には低粘度になるところから、筆記感を調節し、インキ保持性を高め先端からのインキ漏れを防止する例として、特開平11-116879号には架橋型アクリル重合体を配合して、インキに剪断減粘性を付与したり、特開平10-251587号にはN-ビニルアセトアミド重合体を含有させたり、また特開平9-78021号には架橋型N-ビニルアセトアミド系ポリマーを配合した油性ボールペン用インキ組成物などによって、ボールペンチップを下向きに放置したときのインクの垂れ下がりを抑ええる性能、いわゆる垂れ下がり防止性を発揮させることが記載されている。

【0004】 さらに特開平6-313143号では着色剤、溶剤および添加剤とからなり、剪断速度400s⁻¹での粘性が100mPa・S以下でかつ剪断速度5s⁻¹での粘性が1000mPa・S以上であることを特徴とするボールペン用インキで、ボテ現象、直流現象を防止している。また特開平6-313144号では着色剤、溶剤および添加剤とからなる油性ボールペンインキにおいて、溶剤中に蒸気圧0.1mmHg(20℃)以下の有機溶媒を50重量%以上含有し、インキの粘度が剪断速度400s⁻¹において100mPa・S以下でかつ剪断速度5s⁻¹において1000mPa・S以上であることを特徴とする油性ボールペンインキで、ボテ現象、直流現象を防止すること等が記載されている。

【0005】 また、特開平6-157966号の実施例2ではシアニンブルーBMSとスピロンバイオレットCRH、ベンジルアルコール、トリブイロビレングリコールモノメチルエーテル、ケトン樹脂、と溶剤である4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタンの混合例がある。これら60〜70

(3)

特開2001-271018

3

て4時間保持後1日放置後確認すると、流動性のほとんど無く筆記できなかった。また、加圧通過すると、インク全量通過できず、一部紫色のインクが得られ、潤滑性能は良いが、これの垂れ下がり試験は満足できるレベルではなかった。

【0006】特開平11-293174号では、実施例3にカーボンブラックと染料を配合した黒インクの例があるが、これを追試して筆記試験機で500m筆記した後、垂れ下がり試験を実施すると、初回と比べて満足できるレベルではなかった。インキに剪断減粘性を付与したものは、筆記時に粘度が低くなることから、塗層が過剰に出る場合があり、一般にボールを回転させそこにインクを乗せ紙面等にインクを転写する、いわゆる油性ボールペンは水性ボールペンと異なり、キャップをしなくても良いように蒸気圧の低い溶剤を使用しているため、その場合、過剰インクが紙面に裏抜けするといった不具合がある。

【0007】またインキを吐出するボールペンチップの先端開口部を広く設定するとインキ漏れが発生しやすくなり、またインキの吐出量が比較的少なく調節し、着色剤を高濃度に使用して濃度を確保した場合、これらのものにいわゆるタレ止め剤的なものを別途配合することは、高濃度着色剤を含む油性ボールペンでは、他の配合成分の配合割合を減少させ、溶剤や樹脂成分が減少すると溶解性、固着性に不具合を生じ、また、サインペン、水性ボールペンと異なりインク粘度が高いため、加工が煩雑になるといった欠点もある。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来の課題に鑑みなされたものであり、優れた垂れ下がり防止性能をもった所望のカラー筆記描線となる油性ボールペンを提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明等は、上記の課題を解決するために種々検討した結果、特定の平均粒子径の有色の有機顔料粒子が筆記描線と概略同様な領域に反射光をもつため、優れた垂れ下がり防止性能をもち、且つ着色剤の一部として機能するので描線濃度の低下することがないことを見出し、本発明の油性ボールペンを完成した。

【0010】即ち、本発明は、(1) 油性性染料と樹脂と有機溶剤を少なくとも含有し、上記の油性性染料との組み合わせで所望のカラー筆記描線となる有色の有機顔料粒子を含む事を特徴とする油性ボールペンインク。

(2) 有色の有機顔料粒子が、平均粒子径で100nmから400nmでインク中に溶解しないで微粒子となって分散していることを特徴とする請求項1記載のボールペンインク。

【0011】(3) 有色の有機顔料粒子が、インク全量中に1~15重量%含むことを特徴とする請求項1又は

4

2に記載のボールペンインク。

(4) 有色の有機顔料粒子が、ポリビニルブチラール樹脂で分散されていることを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載のボールペンインク。

(5) インクの粘度が35℃で1000mPa・secから5000mPa・secであることを特徴とする請求項1~4のいずれかに記載のボールペンインク。

【0012】(6) 有色の有機顔料粒子が550nmより長波長側に分光反射率急増領域をもち、且つ550~700nmの波長範囲におおきな拡散反射光をもつものであって、筆記描線が油性性染料との組み合わせで赤色であることを特徴とする請求項1~5のいずれかに記載の油性ボールペンインク。

(7) 有色の有機顔料粒子が550nmより長波長側に分光反射率急増領域をもち、且つ550~700nmの波長範囲におおきな拡散反射光をもつものであって、筆記描線が油性性染料との組み合わせで概略黒色であることを特徴とする請求項1~5のいずれかに記載の油性ボールペンインク。

【0013】(8) 有色の有機顔料粒子が450nmより長波長側に分光反射率急増領域をもち、且つ450~700nmの波長範囲におおきな拡散反射光をもつものであって、筆記描線が油性性染料との組み合わせで概略緑色であることを特徴とする請求項1~5のいずれかに記載の油性ボールペンインク。

【0014】(9) 有色の有機顔料粒子が400~500nmの波長範囲に最大拡散反射光をもつものであって、筆記描線が油性性染料との組み合わせで概略青色であることを特徴とする請求項記載の油性ボールペンインク。

(10) 有色の有機顔料粒子が400~500nmの波長範囲に最大拡散反射光をもつものであって、筆記描線が油性性染料との組み合わせで概略緑色であることを特徴とする請求項1~5のいずれかに記載の油性ボールペンインク。

(11) 有色の有機顔料粒子が400~500nmの波長範囲に最大拡散反射光をもつものであって、筆記描線が油性性染料との組み合わせで概略黒色であることを特徴とする請求項1~5のいずれかに記載の油性ボールペンインク。

【0015】上記の本発明では、油性性染料との組み合わせで有色の有機顔料粒子が筆記描線と概略同様な領域に反射光をもつため、優れた垂れ下がり防止性能ももちかつ着色剤の一部として機能するので、描線濃度の低下する事もない。これら有色の有機顔料粒子がなぜ優れた垂れ下がり防止性能もつかは不明ではあるが、インク中に溶解しないで微粒子となって分散していることによると考えられる。有色顔料単独では、筆記描線濃度が薄く、また、色相の調整が困難である。そのため、染料と併用することが良い。

(4)

特開2001-271018

5

5

【0016】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を説明する。有彩色の有機顔料は、白色の有機顔料以外のものであればよく、その粒子径は、平均粒子径で100nmから400nmであることが好ましい。100nm以下だと垂れ下がり防止性能の効果が少なくなる。また400nm以上になると保存安定性が悪くなる。尚ここでいう平均粒子径は、光(レーザ)散乱回折式粒度分布測定装置で測定したものである。

【0017】インク全量における有彩色の有機顔料粒子の配合量は、1重量%から15重量%含むことが好ましく、1重量%以下では垂れ下がり防止性能の効果が少なくなる。15重量%より多く含むと、保存安定性が悪くなる。特にポリビニルブチラール樹脂は有彩色の有機顔料粒子を安定に分散維持し、他のインク構成成分とも相溶性がよく最も好ましい。

【0018】本発明のインクの粘度は35℃で1000mPa・secから5000mPa・secであることが好ましい。1000mPa・sec以下では、垂れ下がり防止性能の効果が少なくなる。また5000mPa・sec以上では、筆記時に重たく感じる。黒インクに無彩色微粒子の一つカーボンブラックを使用しないのは、その粒子が硬く、インキを吐出するボールペンチップの先端開口部を次第に大きくする不具合がある。その結果、垂れ下がり防止性能悪化させ好ましくない。

【0019】本発明で用いられる油性染料は、従来使用している主としてアルコール可溶性染料が好ましく使用することができる。例えば、田岡染料製造(株)製のRhodamine B Base (C.I.Solvent Red 49)、中外化成(株)製のSolan Red 3R (C.I.Solvent Red 18)、National Amine Div.製のMethyl Violet 2B Base (C.I.Solvent Violet 8)、BASF社製のVictoria Blue 4R (C.I.Solvent Blue 2)、NIGROLINE BASE LK (C.I.Solvent Black 5)。

【0020】オリエント化学工業(株)製のVALIFAST YELLOW 3104 (C.I.Solvent Yellow 19)、VALIFAST YELLOW 3105 (C.I.Solvent Yellow 21)、SPIRIT BLACK AB (C.I.Solvent Black 5)、VALIFAST BLACK 3804 (C.I.Solvent Black 34)、VALIFAST YELLOW 1109、VALIFAST ORANGE 2210、VALIFAST RED 1320、VALIFAST BLUE 1605、VALIFAST VIOLET 1701、保土谷化学工業(株)製のSpilon Black OHM Spectral (C.I.Solvent Black 43)、Spilon Yellow C-2QH、Spilon Yellow C-QH、Spilon Red C-QH、Spilon Red C-BH、Spilon Blue BPHL、S.B.N. Blue 701、Spilon Blue C-RH、Spilon Violet C-RH、S.P.T. Orange-6、S.P.T. Blue-111などが例示できる。

【0021】なお、インク全量における油性染料の配合量は、4重量%から39重量%の範囲で含むことが好ましい。油性染料が4重量%以下では有彩色の有機顔料粒子との併用効果が少なくなる。また、粘度が高くなり

足気味等になる。また、39重量%より多く含むと、有彩色の有機顔料粒子の安定に維持されにくく、保存安定性が悪くなり、また、粘度も高く配合しても、高くないため無駄である。

【0022】本発明に使用される有彩色の有機顔料粒子としては、使用される有機溶剤、好ましくはアルコール系溶剤に溶解せず樹脂で均一に分散するものであればよく、市販の有機顔料が使用できる。特に上記の油性染料との組み合わせで所望のカラー筆記濃度となる有彩色粒子として、550nmより長波長側に分光反射率急増領域をもち、550～700nmに大きな拡散反射光をもつものの例を挙げる。但し、分光反射率急増領域とは横軸に波長、縦軸に波長における有顔料粒子の分光反射率(%)の測定データをとってグラフ化したときの急上昇カーブを示すものを言う。

【0023】なお、本発明の有彩色の有機顔料粒子の分光反射率は、分光光度計U3300(株)日立製作所製)にU3300用150φ積分球(株)日立製作所製)を装着して以下の条件で測定したものである。

条件 [データモード: %T、スキャンスピード: 600nm/min、波長範囲: 800.00～400.00nm、スリット5.0nm、ベースライン補正: 酸化アルミニウム板、サンプリング間隔: 1nm、副白板: 酸化アルミニウム板、試料は直径が約20mmの錠剤にして測定した。]

【0024】分光反射率が上記の条件に相当するものは請求項6(濃度が赤色)と請求項7(濃度が黒色)の2種類がこれに相当する。この場合、限定するものではないが、

・濃度が赤色の場合は、油性染料には黄色と赤色との組み合わせ(実施例1)

・濃度が黒色の場合は、油性染料には黄色と紫色との組み合わせ(実施例8)が好ましい。その他にC.I.Solvent Black 43等の黒色染料を添加しても良い。

【0025】かかる濃度を必要とする有顔料粒子に使用されるものとしては、例えばC.I.Pigment Red 17、144、166、170、177、202、214、220、254などが挙げられる。市販されている具体的な商品名としてはCiba Spectral Chemicals社製のCromophthal DPP Red BD、Cromophthal 1 DPP Red BP、Cromophthal Red DPP、Irgazin DPP Red BD、Irgazin DPP Red BTR、Cromophthal Red A 2B、Cromophthal Red A 3B、Cromophthal Scarlet R、Cromophthal Scarlet RM、Cromophthal Red BR、Cromophthal Red BRN、Cinquantia Magenta B-RT 343D、Cinquantia Magenta RT 235D、Cinquantia Magenta RT 343D、Cinquantia Magenta TR 235-6。

【0026】大日精化工業(株)製のDainichi Fast Poppy Red G、Dainichi Fast Poppy Red R、Bayer社製のBayferroxRed10M、BayferroxRed120M、BayferroxRed130M、Cappelle社製のToluidineRed033C、ToluidineRedR N033C、BomitolRedBM、Bomitol Red4844C、LysopacRe

(5)

特開2001-271018

7

8

dH841C, CappelletRed4435B, CappelletRed4437B, MineralOrangeThioSOL, MineralOrangeThioSOLC, MineralOrangeSolipurGH, MineralRedSolipur3BH, LvsopacRed703 OC, Marcos社製のCopperas Red R9998.

【0027】BASF社製のSicoredL3750, LithoIScharlacHL4301, LithoRedamaroonL4763, SicoFlush-R-Maroon4763, PalliogenRedVioletL5080, SicoTransRedL2817, SicomminRedL3025, SicomminRedL32305, SicoFastScarletL4252, Heubach社製のHeucotronRed230, PalliogenRed388 QHD, PalliogenMaroonL3920, PalliogenRedL4210, Ciba-Geigy社製の"Horna Molybdator, MLH-74-SQ", "Horna Molybdator, MLH-74-Q", "IrgaliteRed3RS", WacoSung社製のTolundineRedL, TolundineRedK, BonRedSR, BonRed3M, BonRedHP, FastBordeauxC, LakeRedC-500, LakeRedC-900, FastRedFGR, ChromophthalRedA2B, ChromophthalRedA3B, Hoechst社製のNovopermRedVioletRShew, PermanentBordeaux FGR, PermanentRedFGR70, HostapermRosaE, Novoperm Red F3R70, Miles社製のQuindMagentaR V6832, BayerMebay社製のPerrindolmaroonR6422, Sandoz社製のGraphotIredSBL5などがある。

【0028】次に有彩色の有機顔料粒子が400～500nmに最大拡散反射光をもつものの例を挙げる。但し、最大拡散反射光とは横軸に波長、縦軸に波長における有機顔料粒子の分光反射率(%)の測定データをとってグラフ化したとき400～500nmで最大値(極大値)を示すものを言う。

【0029】かかる描線が必要とする有機顔料粒子の場合としては、請求項9(描線が青色)と請求項10(描線が緑色)及び請求項11(描線が黒色)の3種類がこれに相当する。この場合、限定するものではないが、
・描線が青色の場合は、油溶性染料として紫色または青色を組み合わせ(実施例3、4)
・描線が緑色の場合は、油溶性染料として青色を組み合わせ(実施例7)
・描線が黒色の場合は、油溶性染料として紫色と青色とを組み合わせ(実施例9)ることが好ましい。その他にC.I.Solvent Black 43等の黒色染料を添加しても良い。

【0030】かかる描線が必要とする有機顔料粒子の場合、例えばC.I.Pigment Blue 15、15:1、15:2、15:3、15:4、15:6、15、17、28、29、36、C.I.Pigment Blue 60などが挙げられ、具体例としては、CIAMANT社製のGraphotBlue2GL5, SandorinBlueRL, SandorinBlue91052, ICI社製のLuxettracyanine CSN, Mobay社製のPalomarBlue B4896, PalomarBlueB4707, Worlee社製のEndurophthalBlue BT-788Q, Cappellet社製のPhthalocyanineBlueRS1517C。

【0031】Cappellet社製のPhthalocyanineBlueRS1517C, BASF社製のHelioGenBlueL6920, HelioGenBlueL6875F, HelioGenBlueL6901F, HelioGenBlue 6905F, HelioGenBlueL6975F, HelioGenBlue 6989F, HelioGenBlueL7072

D, HelioGenBlueL7080, HelioGenBlueL7101F, HelioGenBlueL6700F, Zeneca社製のMonastralBlueFBN, MonastralBlueCSN, MonastralBlueFNK, MonditeBlueRL, Francolor社製のCatuliaCyanineL.P5, WacoSung社製のCyanineBlueA-1700, CyanineBlueB-7000, CyanineBlueB-7800, CyanineBlueB-7800, CyanineBlueB-8000, Sun社製のSunfastBlue249-1282, Francolor社製のCatuliaCyanineL.J5, Hoechst社製のHostapermBlueBLF, RenolBlueA2RE, Ciba-Geigy社製のIrgaliteBlueQLNF, IrgaliteBlueGLVD, IrgazinBlueATC,

【0032】Shepherd社製のSovereignBlue385, HollanderBlue212, KingfisherBlue211, KingfisherBlue211, OlympicBlue190, Luh社製のUltramarineBlue, DaiColorItaly社製のBlueEP37, Chromofine Blue4920, Worlee社製のEndurophthalBlue BT-729Q, Heubach社製のHeucosinBlueGL737, HeucosinBlueHS-5000, LackechtBlueGL737, Kenalake社製のKenalakeLFBX, CibaSpecialtyChemical社製のCROMPHALBlue A3R, MICROLITHBlue 4G-WA, Ciba-Geigy社製のMICROLITHBlue 4G-A, 大日精化工業(株)製のChromofineBlue 4930, ChromofineBlue 5188, ChromofineBlue SR5020, 大日本インキ化学工業(株)製のFastogenBlue 5030L, FastogenBlue 54205D, FastogenBlue 5502, FastogenBlue TCR-F, FastogenBlue EP-7, 山陽色素(株)製のCyanineBlue G-134, CyanineBlue 5A5, CyanineBlueKRS, CyanineBlue 4033などがあげられる。

【0033】また有彩色の有機顔料粒子が450nmより長波長側に分光反射率急増領域をもち、450nmから700nmにおおきな拡散反射光をもつものの例を挙げる。但し、かかる描線が必要とする有機顔料粒子の場合としては請求項8(描線が緑色)の1種類が相当する。この場合、限定するものではないが、
・描線が緑色の場合は、油溶性染料としては青色との組み合わせ(実施例5、6)が好ましい。

【0034】描線がかかる緑色の場合の有機顔料粒子としては、例えばPigment Yellow 1, 3, 12, 13, 14, 16, 17, 55, 81, 83, 74, 93, 94, 95, 97, 109, 110, 120, 128, 138, 147, 154, 155, 167, 185, 191などが挙げられ、具体例としては、BASF社製のPaliotolYellow 214QHD, SicopalYellow L1110, SicopalYellow L110Q, SicotanYellow L1912, SicomminYellow L1622, SicomminYellow L16305, SicomminYellow L16355, SicotransYellow L1916, SicoYellow 1252HD, PalliogenYellow L1482, PalliogenYellow L1560, PaliotolYellow D1155, PaliotolYellow L096QHD, Ciba-Geigy社製のHornaChromeYellow QXAH-15, HornaChromeYellow QXAH-35, HornaChromeYellow QW-15-SQ, IrgazinYellow G, IrgazinYellow 2RLT, IrgazinYellow 3RLTN, IrgazinYellow 5GLT, IrgazinYellow 2GLTE, Bayer社製のBayferrox 915, Bayferrox 920, Bayferrox 3420, Ba

yferrox 3919, Bayferrox 3920,

【0035】Hoechst社製のNovoperm Yellow H2G, Hostaperm Yellow H4G, Hostaperm Yellow H3G, Hostaperm Yellow H6G, Novoperm Yellow F2G, Novoperm Yellow H R70, 山陽色素(株)製のPigment Yellow 171Z, Pigment Yellow 1450, Pigment Yellow 1710, Pigment Yellow 1711, Pigment Yellow 1707, Pigment Yellow 8104, Pigment Yellow 1425, Light Fast Pigment Yellow R, 大日精化工業(株)製のSEIKA FAST YELLOW 10GH, SEIKA FAST YELLOW A-3, SEIKA FAST YELLOW 2035, SEIKA FAST YELLOW 2054, SEIKA FAST YELLOW 2300, SEIKA FAST YELLOW 2200, SEIKA FAST YELLOW 2270, SEIKA FAST YELLOW 2400(B), SEIKAFast YELLOW 2500, SEIKAFast YELLOW 2600, SEIKAFast YELLOW ZAY-260, SEIKAFast YELLOW 2700(B), SEIKAFast YELLOW 2770, Clarian社製のSandarin Yellow 4G, PV Fast Yellow HGR, Novoperm Yellow FGL, Novoperm Yellow H10G01, HANSA Yellow 10G, PV Fast Yellow H2G-01, Permanent Yellow NCGなどがある。

【0036】有機溶剤は、粘度調整と染料の溶解促進の為に添加するものであり、上記した有彩色の有機顔料粒子を溶解しないものであればよく、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ヘキシレングリコール等のグリコール系溶剤、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノフェニルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、

【0037】プロピレングリコールモノノルマルブチルエーテル、プロピレングリコールモノフェニルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノノルマルブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノフェニルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノノルマルブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノフェニルエーテル等のエーテル系溶剤、ベンジルアルコール、 α -メチルベンジルアルコール等のアルコール系溶剤やプロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールジアセテート、N-メチル-2-ピロリドン、水などが使用できる。これらの溶剤は単独あるいは混合して使用することができる。その使用量はボールペン用油性インキ組成物全量に対して35～

80重量%が好ましい。

【0038】樹脂は、定着性向上、筆跡の暴走防止の他、顔料分散としての機能や粘度調整、染料の溶解促進の為に添加するものであり、シクロヘキサノン、アセトフェノン、尿素などのケトンとホルムアルデヒドとの縮合樹脂、シクロヘキサノンの縮合樹脂及びそれらを水系添加した樹脂、マレイン酸樹脂、ステレンとマレイン酸エステルとの共重合体、ステレンとアクリル酸又はそのエステルとの共重合体、ポリビニルピロリドン、ポリビニルブチラール、ポリビニルアセタール、脂肪酸脂肪酸とポリアミン類との縮合体であるポリアミド、エポキシ樹脂、

【0039】ポリビニルアルキルエーテル、クマロンーインデン樹脂、ポリテルペン、キシレン樹脂、ロジン系樹脂やその水素添加物、ロジン変性されたマレイン酸樹脂、ビニルピロリドン-酢酸ビニル共重合体、ポリメタクリル酸エステル、ポリアクリル酸ポリメタクリル酸共重合体、ポリオキシエチレンやフェノール樹脂などが挙げられる。これらの樹脂は単独あるいは混合して使用することができる。その使用量はボールペン用油性インキ組成物全量に対して5～50重量%が好ましい。その他必要に応じて、潤滑剤・界面活性剤等を使用できる。

【0040】本発明用油性インキ組成物の調製は、従来公知のインキ組成物の製造方法を適用することができる。即ち、溶剤溶解成分は攪拌混合機で各成分を溶解することによってボールペン用油性インキ組成物等を得ることができる。有彩色粒子として顔料を用いた場合には分散混合機で顔料を分散剤他の成分と共に分散させ、その後必要成分を追加混合することによってボールペン用油性インキ組成物等を得ることができる。なお、製造時、染料などの固形物を溶解させるために加熱することや、顔料などの粗大粒子を除去するためにフィルター、遠心分離を用いることなどは必要に応じて使用できる。

【0041】

【実施例】以下に本発明の実施例、比較例及び試験例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例によって何ら限定されるものではない。

【0042】実施例1～9、比較例1～7

アルコール可溶染料、各種の有彩色の有機系顔料粒子、溶剤、樹脂及び潤滑剤からなる組み合わせ成分からなる油性ボールペン用インキを下記の製造方法で製造した。なお各実施例1～9で使用した有彩色の有機系顔料粒子の前記した日立製作所製の分光光度計U3300測定装置による前記条件での有彩色スペクトル(波長400～700nmにおける分光反射率(%T))の測定結果を図1に示す。インキの製造においては、先ず有機系顔料は樹脂を分散剤とし、通常良く知られている方法、例えばボールミルや三本ロールなどを用いて分散し、それを遠心冷却器、攪拌機を備えた容器に移した後、その他の成分を投入し、60℃、10時間攪拌し、加圧濾過により

特開2001-271018

11

12

不純物を除いて表1に示す実施例1～9及び比較例1～6の油性ボールペン用インキを調整した。表1中の組成の数値は質量部を示す。

*

品名	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118	119	120	121	122	123	124	125	126	127	128	129	130	131	132	133	134	135	136	137	138	139	140	141	142	143	144	145	146	147	148	149	150	151	152	153	154	155	156	157	158	159	160	161	162	163	164	165	166	167	168	169	170	171	172	173	174	175	176	177	178	179	180	181	182	183	184	185	186	187	188	189	190	191	192	193	194	195	196	197	198	199	200	201	202	203	204	205	206	207	208	209	210	211	212	213	214	215	216	217	218	219	220	221	222	223	224	225	226	227	228	229	230	231	232	233	234	235	236	237	238	239	240	241	242	243	244	245	246	247	248	249	250	251	252	253	254	255	256	257	258	259	260	261	262	263	264	265	266	267	268	269	270	271	272	273	274	275	276	277	278	279	280	281	282	283	284	285	286	287	288	289	290	291	292	293	294	295	296	297	298	299	300	301	302	303	304	305	306	307	308	309	310	311	312	313	314	315	316	317	318	319	320	321	322	323	324	325	326	327	328	329	330	331	332	333	334	335	336	337	338	339	340	341	342	343	344	345	346	347	348	349	350	351	352	353	354	355	356	357	358	359	360	361	362	363	364	365	366	367	368	369	370	371	372	373	374	375	376	377	378	379	380	381	382	383	384	385	386	387	388	389	390	391	392	393	394	395	396	397	398	399	400	401	402	403	404	405	406	407	408	409	410	411	412	413	414	415	416	417	418	419	420	421	422	423	424	425	426	427	428	429	430	431	432	433	434	435	436	437	438	439	440	441	442	443	444	445	446	447	448	449	450	451	452	453	454	455	456	457	458	459	460	461	462	463	464	465	466	467	468	469	470	471	472	473	474	475	476	477	478	479	480	481	482	483	484	485	486	487	488	489	490	491	492	493	494	495	496	497	498	499	500	501	502	503	504	505	506	507	508	509	510	511	512	513	514	515	516	517	518	519	520	521	522	523	524	525	526	527	528	529	530	531	532	533	534	535	536	537	538	539	540	541	542	543	544	545	546	547	548	549	550	551	552	553	554	555	556	557	558	559	560	561	562	563	564	565	566	567	568	569	570	571	572	573	574	575	576	577	578	579	580	581	582	583	584	585	586	587	588	589	590	591	592	593	594	595	596	597	598	599	600	601	602	603	604	605	606	607	608	609	610	611	612	613	614	615	616	617	618	619	620	621	622	623	624	625	626	627	628	629	630	631	632	633	634	635	636	637	638	639	640	641	642	643	644	645	646	647	648	649	650	651	652	653	654	655	656	657	658	659	660	661	662	663	664	665	666	667	668	669	670	671	672	673	674	675	676	677	678	679	680	681	682	683	684	685	686	687	688	689	690	691	692	693	694	695	696	697	698	699	700	701	702	703	704	705	706	707	708	709	710	711	712	713	714	715	716	717	718	719	720	721	722	723	724	725	726	727	728	729	730	731	732	733	734	735	736	737	738	739	740	741	742	743	744	745	746	747	748	749	750	751	752	753	754	755	756	757	758	759	760	761	762	763	764	765	766	767	768	769	770	771	772	773	774	775	776	777	778	779	780	781	782	783	784	785	786	787	788	789	790	791	792	793	794	795	796	797	798	799	800	801	802	803	804	805	806	807	808	809	810	811	812	813	814	815	816	817	818	819	820	821	822	823	824	825	826	827	828	829	830	831	832	833	834	835	836	837	838	839	840	841	842	843	844	845	846	847	848	849	850	851	852	853	854	855	856	857	858	859	860	861	862	863	864	865	866	867	868	869	870	871	872	873	874	875	876	877	878	879	880	881	882	883	884	885	886	887	888	889	890	891	892	893	894	895	896	897	898	899	900	901	902	903	904	905	906	907	908	909	910	911	912	913	914	915	916	917	918	919	920	921	922	923	924	925	926	927	928	929	930	931	932	933	934	935	936	937	938	939	940	941	942	943	944	945	946	947	948	949	950	951	952	953	954	955	956	957	958	959	960	961	962	963	964	965	966	967	968	969	970	971	972	973	974	975	976	977	978	979	980	981	982	983	984	985	986	987	988	989	990	991	992	993	994	995	996	997	998	999	1000
アール																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																								

【0044】上記方法で調整した各油性ボールペン用インキをポリプロピレンチューブ、ステンレスチップ（ボールは鋼合金で、直径1.0mm）を有するリフィールに充填した後、これを市販の三菱鉛筆（株）製のSA-Rの軸に組み立て油性ボールペンに仕上げた。これらのリフィールまたは油性ボールペンを使用した以下の塗れ下が試験を実施した。

【0045】1) 重ね下がり試験

前述のリフィルを各インクについて15本ずつ50℃、80%RHの恒温高湿槽内に4日保管した場合、及

び35℃、80%RHの恒温高湿槽内に1週間保管した場合について下記の基準で垂れ下がり試験を行った。その結果を表2に示す。

○：チップ先端のボール部分にインクが出てこない。
△：チップ先端のボール部分にインクが少し出ている。
□：チップ先端のボール部分にインクがほぼボール全体を被っている。

×：下にインクが塗れている。

【0046】

【表2】

(8)

特開2001-271018

13

14

実施例		垂れ下がり試験	
		50°C80%RH	35°C80%RH
	1	○	○
	2	○	○
	3	○	○
	4	○	○
	5	○	○
	6	○	○
	7	○	○
	8	○	○
	9	○	○
比較例	1	x	□
	2	x	□
	3	x	□
	4	□	□
	5	□	□
	6	□	□
	7	□	□

- テップ先端のボール部分にインクが出ていない。
 △ " " が少し出ている。
 □ " " がほぼボール全体を被っている。
 x 下にインクが垂れている。

【0047】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の油性ボールペンインクには油性染料と有彩色の有機顔料粒子を併用して含有させていることで、チップ先端のボール部分にインクが出てこないことから、優れた垂れ下がり防止性能を有する油性ボールペンを提供することができ

る。

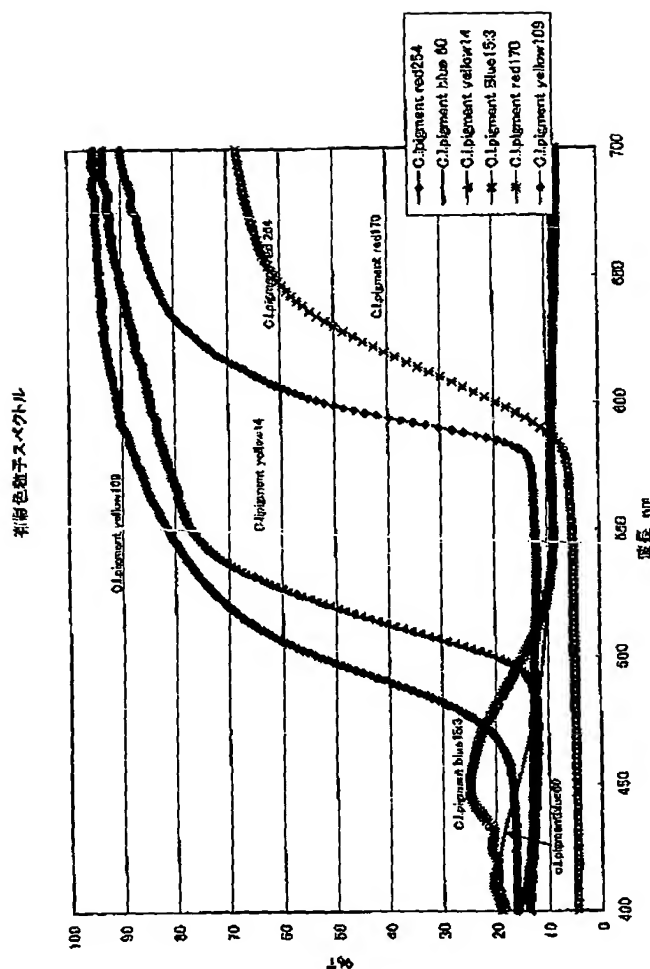
【図面の簡単な説明】

【図1】実施例で使用した有機系顔料粒子の有彩色スペクトル（波長400～700nmにおける分光反射率（%T））の測定結果を示すグラフである。

(9)

特開2001-271018

【図1】



【手続補正書】

【提出日】平成12年9月4日(2000.9.4)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 油溶性染料と樹脂と有機溶剤を少なくと

も含有し、更に上記の有機溶剤に溶解せず油溶性染料との組み合わせで所望のカラー筆記媒体となる有色の有機顔料粒子が、平均粒子径で100nmから400nmの範囲でインク中に溶解しないで微粒子となって分散し、且つインクの粘度が35℃で1000mPa・secから5000mPa・secであることを特徴とする油性ボールペンインク。

【請求項2】 有色の有機顔料粒子が、インク全量中

(10)

特開2001-271018

に1～15重量%含むことを特徴とする請求項1に記載の油性ボールペンインク。

【請求項3】 有彩色の有機顔料粒子が、ポリビニルブチラール樹脂で分散されていることを特徴とする請求項1又は2に記載の油性ボールペンインク。

【請求項4】 有彩色の有機顔料粒子が550nmより長波長側に分光反射率急増領域をもち、且つ550～700nmの波長範囲におおきな拡散反射光をもつものであって、筆記描線が油性性染料との組み合わせで概略赤色であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の油性ボールペンインク。

【請求項5】 有彩色の有機顔料粒子が550nmより長波長側に分光反射率急増領域をもち、且つ550～700nmの波長範囲におおきな拡散反射光をもつものであって、筆記描線が油性性染料との組み合わせで概略黒色であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の油性ボールペンインク。

【請求項6】 有彩色の有機顔料粒子が450nmより長波長側に分光反射率急増領域をもち、且つ450～700nmの波長範囲におおきな拡散反射光をもつものであって、筆記描線が油性性染料との組み合わせで概略緑色であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の油性ボールペンインク。

【請求項7】 有彩色の有機顔料粒子が400～500nmの波長範囲に最大拡散反射光をもつものであって、筆記描線が油性性染料との組み合わせで概略青色であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の油性ボールペンインク。

【請求項8】 有彩色の有機顔料粒子が400～500nmの波長範囲に最大拡散反射光をもつものであって、筆記描線が油性性染料との組み合わせで概略緑色であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の油性ボールペンインク。

【請求項9】 有彩色の有機顔料粒子が400～500nmの波長範囲に最大拡散反射光をもつものであって、筆記描線が油性性染料との組み合わせで概略黒色であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の油性ボールペンインク。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

【補正内容】

【0010】即ち、本発明は、(1)油性性染料と樹脂と有機溶剤を少なくとも含有し、更に上記の有機溶剤に溶解せず油性性染料との組み合わせで所望のカラー筆記描線となる有彩色の有機顔料粒子が、平均粒子径で100nmから400nmの範囲でインク中に溶解しないで微粒子となって分散し、且つインクの粘度が35℃で1000mPa・secから5000mPa・secであることを特

徴とする油性ボールペンインク。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正内容】

【0011】(2)有彩色の有機顔料粒子が、インク全量中に1～15重量%含むことを特徴とする請求項1に記載の油性ボールペンインク。

(3)有彩色の有機顔料粒子が、ポリビニルブチラール樹脂で分散されていることを特徴とする請求項1又は2に記載の油性ボールペンインク。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正内容】

【0012】(4)有彩色の有機顔料粒子が550nmより長波長側に分光反射率急増領域をもち、且つ550～700nmの波長範囲におおきな拡散反射光をもつものであって、筆記描線が油性性染料との組み合わせで概略赤色であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の油性ボールペンインク。

(5)有彩色の有機顔料粒子が550nmより長波長側に分光反射率急増領域をもち、且つ550～700nmの波長範囲におおきな拡散反射光をもつものであって、筆記描線が油性性染料との組み合わせで概略黒色であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の油性ボールペンインク。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正内容】

【0013】(6)有彩色の有機顔料粒子が450nmより長波長側に分光反射率急増領域をもち、且つ450～700nmの波長範囲におおきな拡散反射光をもつものであって、筆記描線が油性性染料との組み合わせで概略緑色であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の油性ボールペンインク。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正内容】

【0014】(7)有彩色の有機顔料粒子が400～500nmの波長範囲に最大拡散反射光をもつものであって、筆記描線が油性性染料との組み合わせで概略青色であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の油性ボールペンインク。

(11)

特開2001-271018

(8) 有彩色の有機顔料粒子が400～500nmの波長範囲に最大拡散反射光をもつものであって、筆記描線が油性染料との組み合わせで微暗緑色であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の油性ボールペンインク。

*

* (9) 有彩色の有機顔料粒子が400～500nmの波長範囲に最大拡散反射光をもつものであって、筆記描線が油性染料との組み合わせで微暗黒色であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の油性ボールペンインク。

フロントページの続き

(72)発明者 高▲御▼ 利明
群馬県藤岡市立石1091番地 三菱鉛筆株式会社群馬研究開発センター内

(72)発明者 小林 京子
群馬県藤岡市立石1091番地 三菱鉛筆株式会社群馬研究開発センター内

Fターム(参考) 4J039 AD07 BC10 BC11 BC14 BC15
BC25 BC69 BD02 BE01 BE02
BE07 BE12 CA04 CA07 DA01
EA15 EA44 EA48 GA27